

平成 19年度 入学試験問題

平成18年8月29日実施

問題用紙

専攻名	物質工学専攻（化学コース）
試験科目名	専門科目
科目細分	<p>①化学英語 ②科目群A（物理化学，無機化学，分析化学） ③科目群B（有機化学，高分子化学）</p> <p>*①は必須科目，②・③科目群A及びBからそれぞれ5問，合計10問の基礎的問題を出題し，それぞれの科目群からの2問を必ず含む6問を選択して解答する。</p>
問題用紙等枚数	<p>問題用紙 計 7枚 答案用紙 計 7枚 下書用紙 計 1枚</p>
試験日程	平成18年8月29日（火）実施

〔全般的な解答に際しての注意事項〕

- ・試験開始直後に上記指定の問題枚数のとおり落丁がないか確認してください。
- ・答案用紙には、氏名をどこにも絶対に書いてはいけません（不正行為となります）。
- ・問題用紙・下書用紙は、各自持ち帰っても差し支えありません。

〔専攻別注意事項〕

- (1) 解答は、各問題毎に分けて、1題ずつ1枚の答案用紙にそれぞれ記すこと。
- (2) 専攻名（コース名）受験番号、試験科目、問題番号を全ての答案用紙に記入すること。
- (3) 試験終了後、答案用紙のみを提出すること。

金沢大学大学院自然科学研究科 博士前期課程入学試験 問題用紙		
専攻名	物質工学専攻化学コース	
試験科目名	専門科目	P. 1 / 7

化学英語

1) 以下の英文を読み、下線部①と②を日本語に訳せ。

Electromagnetic radiation, as the name implies, involves the propagation of both electric and magnetic forces. At each point in a light beam, there is a component electric field and a component magnetic field which are perpendicular to each other and which oscillate in all directions perpendicular to the direction in which the beam is propagated. ① In plane-polarized light, the oscillation of the electric field is restricted to a single plane, the plane of polarization, while the magnetic field oscillates at right angles to that plane. Passing ordinary light through a split prism of calcite known as a Nicol prism resolves the light into two beams, each of which is polarized and has half of the intensity of the original beam. Light polarized by passage through one Nicol prism will not pass through a second Nicol prism set at right angles to the first one. ② Now if a transparent sample of an optically active substance is placed between the two prisms, any change in the angle of the plane of polarization in the solution can be detected, because the second prism will have to be rotated a certain number of degrees to be at right angles to the new plane of polarization and stop the light from coming through. An instrument that measures optical rotation this way is called a polarimeter.

(Roberts 他 Organic Chemistry より)

2) 次の化学用語から2つを選び、対応する日本語を記せ。

- (1) steady state approximation
- (2) highest occupied molecular orbital
- (3) partition coefficient
- (4) catalytic action
- (5) inclusion compound

3) 次の文を英訳せよ。

- (1) すべてのピークがこの化合物に帰属されている。
- (2) その溶液を攪拌しながら、塩基の水溶液を一滴ずつ加えた。

金沢大学大学院自然科学研究科 博士前期課程入学試験 問題用紙		
専攻名	物質工学専攻化学コース	
試験科目名	専門科目	P. 2 / 7

A - 1

元素のイオン化ポテンシャルについて以下の間に答えよ。

- 1) 元素のイオン化ポテンシャルの定義を記せ。
- 2) 同一元素のイオン化ポテンシャルには第一イオン化ポテンシャル, 第二イオン化ポテンシャル, ...などがあるが, これらの数字が大きくなるにつれイオン化ポテンシャルの値が大きくなる理由を説明せよ。
- 3) イオン化ポテンシャルが, a) 同族元素間, b) 同一周期間で示す一般的な傾向を記せ。

A - 2

エチレン分子について、単純ヒュッケル法により永年方程式を求めよ。

A - 3

ダイヤモンド ${}_6\text{C}$ とシリコン ${}_{14}\text{Si}$ はいずれもダイヤモンド構造をとっているが、それらのエネルギーギャップはダイヤモンドが約6 eV およびシリコンが1.1 eV と大きく異なる。以下の間に答えよ。

- 1) 炭素とケイ素の電子配置を、次の例にならって記せ。例： ${}_3\text{Li}$ の電子配置 $1s^2 2s^1$
- 2) ダイヤモンド構造の単位格子では、原子の一部が面心立方構造型に配置されており、さらに、それらの原子で囲まれた四面体隙間の半分を残りの原子が占有している。この半分の占め方には規則性があり、同一方向を向いた等価な四面体隙間だけを占有している。
 - a) この単位格子を図示せよ。
 - b) 単位格子中に含まれる原子数を示せ。
- 3) 次の間に答えよ。
 - a) ダイヤモンドおよびシリコンの作る共有結合について、それぞれ説明せよ。
 - b) ダイヤモンドおよびシリコンは共有結合を形成して価電子帯および伝導帯と呼ばれるエネルギーバンドを形成し、これらのバンド間には軌道の存在しない禁止帯が形成される。この禁止帯の幅であるエネルギーギャップが2つの固体で大きく異なる理由を説明せよ。

金沢大学大学院自然科学研究科 博士前期課程入学試験 問題用紙		
専攻名	物質工学専攻化学コース	
試験科目名	専門科目	P. 3 / 7

A - 4

高速液体クロマトグラフィーに関する以下の間に答えよ。

- 1) 順相と逆相モードの違いを極性、相互作用、分離物質を考慮し、説明せよ。
- 2) 充填剤粒子として必要な形状と性質を説明せよ。
- 3) 段理論に基づき、分配定数 $K_D = 1$ の成分 (N個) が5段目に達したとき、2段目と5段目に分配した成分の総量 (固定相と移動相) を求めよ。

A - 5

希薄な塩酸水溶液について、以下の間に答えよ。

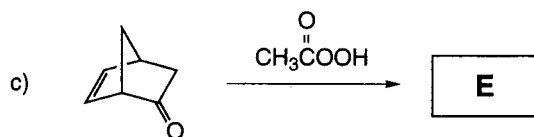
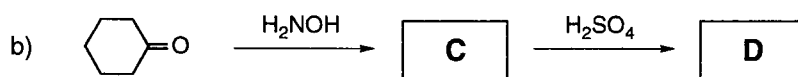
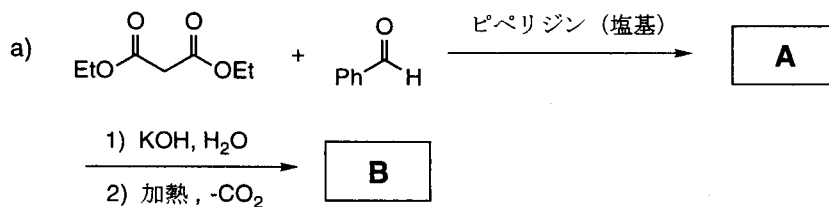
- 1) 濃度 C (mol/l) の塩酸水溶液中で成立する電荷均衡式及び物質収支式をそれぞれ示せ。
- 2) 以下の a) - b) の場合それぞれについて適当な近似を行って水素イオン濃度を求める式を導け。ただし、水のイオン積は K_w とし、イオン強度は無視してよい。
 - a) $C \geq 10^{-6}$ mol/l
 - b) $C \leq 10^{-9}$ mol/l
- 3) 10^{-4} mol/l 塩酸水溶液に同濃度の酢酸を加えると、pHはどのように変化するか、その理由とともに示せ。

専攻名	物質工学専攻化学コース	
試験科目名	専門科目	P. 4 / 7

B - 1

以下の問に答えよ。

- 1) エタノール中プロピオン酸エチル ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOEt}$) をナトリウムエトキシド (EtONa) で処理すると、Claisen 縮合が進行した。反応終了後、溶液を酸性にすると β -ケトエステルが得られた。この一連の反応機構を曲がった矢印（電子の流れ）を用いて詳細に示せ。
- 2) 上記の設問 1) に関連し、プロピオン酸エチルの代わりに 2-メチルプロピオン酸エチル ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOEt}$) を用い同様の反応を行った結果、目的の β -ケトエステルはほとんど得られず、原料回収となった。この両者の反応の違いについて考察せよ。（ヒント：両者のエステルの α 炭素上の水素の pKa 値はともに約 25、エタノールの pKa 値は約 16 であり、Claisen 縮合は平衡反応である）
- 3) 次の反応の主生成物 **A** ~ **E** を構造式で示せ。



B - 2

下の反応経路について、[A]～[I]に適する生成物の構造式を示せ。また、(a)には反応に必要な試薬を示せ。

ただし、次のことに留意して解答せよ。

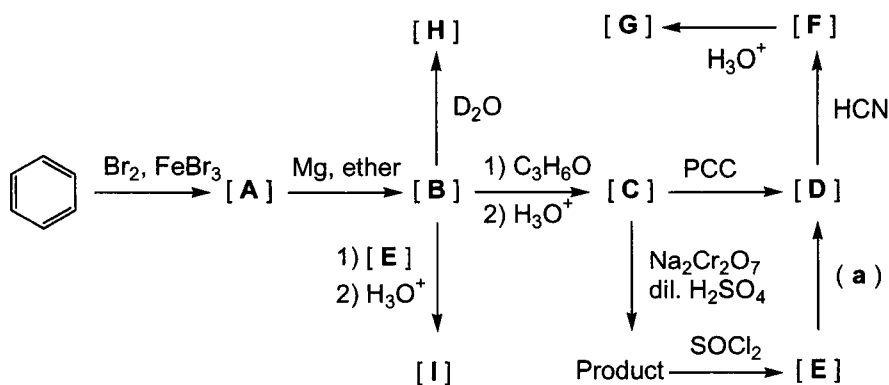
1) [A]中の臭素含有量の計算値は50.89%である。

必要ならば、原子量として次の値を用いよ： C 12.01, H 1.01, N 14.01, O 16.00, Cl 35.45, Br 79.90。

2) C_3H_6O で示される化合物は無置換の環状エーテルである。

3) PCCは CrO_3 , HCl , $Pyridine$ から調製される反応剤である。

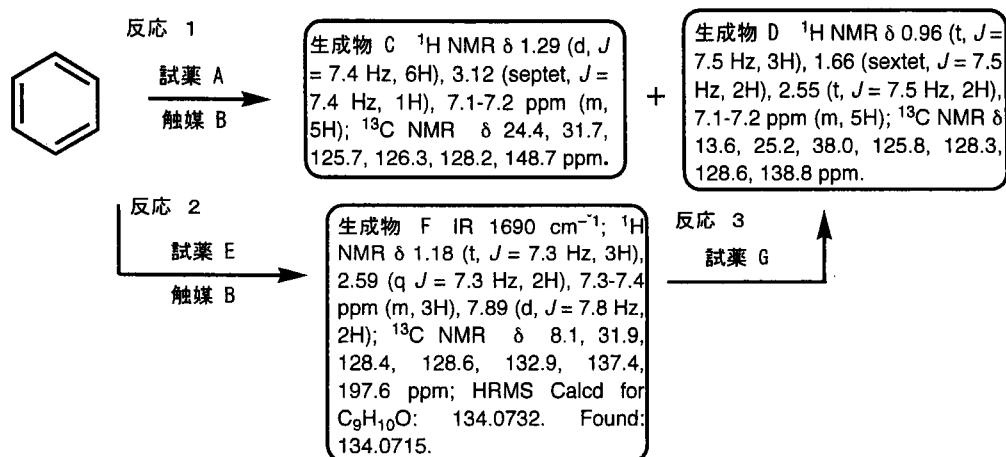
4) [G]については、(R)-立体配置の構造式で示せ。



金沢大学大学院自然科学研究科 博士前期課程入学試験 問題用紙		
専攻名	物質工学専攻化学コース	
試験科目名	専門科目	P. 6 / 7

B - 3

Benzene から化合物 D を合成する経路について以下の間に答えよ。



- 1) 試薬, 触媒, 生成物 A-G を記せ。
- 2) Benzene から生成物 C が生成する反応機構を記せ。
- 3) 反応 2 で最大収率を達成するために必要な触媒 B の量を記し, その理由を述べよ。

B - 4

高分子鎖について、以下の間に答えよ。

- 1) 高分子のモデル鎖として a. 自由連結鎖と b. 自由回転鎖がある。これらのモデル鎖の違いについて、具体的に説明せよ。
- 2) モデル鎖は実際の高分子鎖（実在鎖）の基本的性質を良く表しているが、十分とは言えない。モデル鎖では表現できない実在鎖の性質は何か、モデル鎖との違いを含めて具体的に説明せよ。

B - 5

以下の重合反応式中の(a)~(j)にあてはまる構造式を記せ。

